

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-157862

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int. Cl.

B01J 20/18  
C01B 39/02

(21)Application number : 11-310986 (71)Applicant : BOC GROUP INC:THE

(22)Date of filing : 01.11.1999 (72)Inventor : BAO-RIAN SU  
BUELOW MARTIN  
JEAN-LUC BLANC  
OJO ADEOLA F  
SUDOHAKARU JARE  
DONMIN SHEN  
KIN MIN WAN  
FITCH FRANK R

(30)Priority

Priority number : 98 106468  
99 426994Priority date : 30.10.1998  
26.10.1999Priority country : US  
US

(54) ADSORBENT COMPOSITION COMPOSED OF MOLECULAR SIEVE SUBSTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To sufficiently and economically carry out the nitrogen separation from other gas such as oxygen or argon by using a molecular sieve substance such as a cation exchange zeolite containing a specified metal oxide in a pore system.

SOLUTION: In the air separation, a composition composed of a molecular sieve substance containing exchangeable cations is used as an adsorbent for increasing the separation parameter of a nitrogen selective adsorbent. Fifty percents or more of the total exchangeable cations selected out of Ca, Ag, Cu and a mixture of them is contained in the composition, and the adsorbent is prepared by a composition containing a molecular sieve substance having in its pores at least one compound as a metal oxide selected from Li<sub>2</sub>O, Ag<sub>2</sub>O, CuO, Cu<sub>2</sub>O, CaO, MgO, SrO, ZnO and the like, precursors of the above metal oxides and a mixture of them. The structure type of the molecular sieve substance to be used is preferably BEA, CHA, EMT or the like, or the synthesis of a mixture of them or a natural zeolite.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application]

other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-157862

(P 2 0 0 0 - 1 5 7 8 6 2 A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000. 6. 13)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
B01J 20/18		B01J 20/18	E
			D
C01B 39/02		C01B 39/02	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全9頁)

(21) 出願番号	特願平11-310986	(71) 出願人	591051184 ザ・ビーオーシー・グループ・インコーポ レーテッド THE BOC GROUP INCOR PORATED アメリカ合衆国ニュージャージー州07974, ニュー・プロヴィデンス, マーレイ・ヒル , マウンテン・アベニュー 575
(22) 出願日	平成11年11月1日 (1999. 11. 1)	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫 (外5名)
(31) 優先権主張番号	6 0 / 1 0 6 4 6 8		
(32) 優先日	平成10年10月30日 (1998. 10. 30)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(31) 優先権主張番号	0 9 / 4 2 6 9 9 4		
(32) 優先日	平成11年10月26日 (1999. 10. 26)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モレキュラーシーブ物質からなる吸着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 ガスの分離、特に酸素もしくは酸素富化ガスを製造するための空気からの窒素分離に有用な新規な吸着剤組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも50%の交換可能な陽イオンがLi、Ca、AgおよびCuの陽イオンから選ばれ、モレキュラーシーブの細孔系に金属酸化物、金属酸化物前駆体もしくはこれらの混合物を含む、モレキュラーシーブ吸着剤の新規な組成物を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 交換可能な陽イオンを含むモレキュラーシーブ物質からなる組成物であって、全交換可能な前記陽イオンの 50%以上が Li、Ca、Ag、Cu およびこれらの混合物の群から選ばれる少なくとも 1 つの陽イオンで、前記モレキュラーシーブ物質の細孔系内に  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、稀土類酸化物、前記金属酸化物の前駆体およびこれらの混合物から選ばれる金属酸化物である少なくとも 1 つの化合物を有する組成物。

【請求項 2】 前記モレキュラーシーブ物質が、構造型が BEA、CHA、EMT、ERI、FAU、FER、GIS、HEU、LTA、LTL、MAZ、MEI、MEL、MFI、MOR、MTW、OFF、ZSM-2、ZSM-18、ZSM-48 の、およびこれらの混合物の合成もしくは天然ゼオライトである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】 乾燥ゼオライト 1 g につき酸化物として計算して、約 0.005 ～ 約 12 mmol の前記化合物が、前記ゼオライト型物質の細孔系に存在する、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】 前記金属酸化物前駆体が、ハロゲン化物、カルボン酸成分、ニトレート、アセチルアセトネート成分から選ばれる 1 つ以上の陽イオンおよび 1 つ以上の陰イオンからなる化合物を含んでなる、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】 前記金属酸化物前駆体が、有機リガンドを含む、請求項 3 もしくは請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】 前記有機リガンドが、カテコール、ジケトンもしくはトリケトンリガンドである、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】 前記モレキュラーシーブ物質が、前記陽イオンの 70%以上を含む、前述請求項のいずれか 1 つに記載の組成物。

【請求項 8】 前記モレキュラーシーブ物質が X 型ゼオライトで、その交換可能な陽イオンの少なくとも 90% が、Li、Ca、Ag、Cu およびこれらの混合物の群から選ばれる、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】 前記交換可能な陽イオンの少なくとも 70 ～ 約 99.8% はリチウム陽イオンであり、前記交換可能な陽イオンの 0.1 ～ 約 29.9% は下記群の 1 つ以上から選ばれる：ナトリウム、カリウムおよびこれらの混合物から選ばれる一価の陽イオン；マグネシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、銅 (II) およびこれらの混合物から選ばれる二価の陽イオン；アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、鉄 (III)、クロム (II)、インジウム、イットリウム、単一のランタニド類、2 つ以上のランタニド類の混合物、ならびに前記一

価、二価および三価の陽イオンの混合物から選ばれる三価の陽イオン；かつ、前記交換可能な陽イオンの 0.1 ～ 約 15% が、アンモニウム、ヒドロニウム、亜鉛、銅 (I) およびこれらの混合物から選ばれる残留陽イオンである、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 10】 前記金属酸化物は、前記組成物中に乾燥ゼオライト型物質 1 g につき 0.1 ～ 約 3 mmol の範囲の濃度で存在する  $\text{Li}_2\text{O}$  である、請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】 前記ゼオライト型物質が、約 0.9 ～ 約 1.25 の範囲の Si/Al 原子比を有する X 型ゼオライトである、請求項 14 に記載の組成物。

【請求項 12】 前記稀土類酸化物が、 $\text{La}_2\text{O}_3$  もしくは  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  である、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 つに記載の組成物。

【請求項 13】 二酸化炭素、一酸化炭素、一酸化二窒素および窒素から選ばれる第一ガスを、前記第一ガス、および前記第一ガスよりも吸着剤物質との弱い特定の吸着相互作用を示す少なくとも 1 つの他のガスとを含んでなるガス流から除去することによりガスを分離する方法であって、前記ガス流を、請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 つに記載の組成物を含む少なくとも 1 つの吸着帯を通過させ、それにより前記第一ガスの富化成分を製造することを特徴とする方法。

【請求項 14】 空気を、請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 つに記載の組成物を含む少なくとも 1 つの吸着帯を通過させ、それにより酸素分の少ない吸着成分および酸素富化非吸着ガス成分を製造することを含んでなる、空気から酸素富化ガスを製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な吸着剤組成物およびその使用に関し、特にその細孔系内に金属酸化物を有する陽イオン交換ゼオライトなどのモレキュラーシーブ物質に関する。本発明は、また新規な吸着剤組成物を使用する酸素製造のための、空気からの窒素分離などガスを分離する方法に関する。

## 【0002】

【発明が解決しようとする課題】酸素およびアルゴンなどの他のガスからの窒素分離は、かなり工業的に重要である。分離が大規模で実施される場合、分別蒸留がしばしば用いられる。しかし、蒸留は、初期の多額な設備資金およびかなりのエネルギー要求が包含されるゆえに、極めて高価である。最近、他の分離方法が、そのような分離の総合費用を減らそうとして検討されている。

【0003】窒素を他のガスから分離するために使用される蒸留に代わるものが、吸着である。例えば、Millton による米国特許第 2,882,244 号に記載されるナトリウム X ゼオライトは、酸素からの窒素の吸着分離のために、いくぶん成功して使用されている。酸素

から窒素を分離するためのナトリウムXゼオライト使用の欠点は、それが窒素分離について低い分離効率を有することである。この吸着剤が窒素を強力に吸着する一方、それはまた相当な量の酸素も吸着する。

【0004】さらなる研究の努力が、かなり向上した窒素吸着特性を有する吸着剤の開発に至った。米国特許第3, 140, 933号によると、ゼオライトのナトリウム陽イオンのいくつかがリチウム陽イオンで置換されているX型ゼオライトを、30℃までの温度で酸素から窒素を分離するのに有効に使用できる。

【0005】米国特許第4, 859, 217号は、酸素からの窒素の非常に良好な吸着分離が、陽イオンの88%以上がリチウム陽イオンとして存在するX型ゼオライトを用いて15~70℃の温度で得られ、特に1~1.25のSi/Al原子比を有するゼオライトが使用されるときはそうであることを開示している。

【0006】米国特許第5, 179, 979号は、約95:5~50:50の範囲のリチウム/アルカリ土類金属モル比を有するリチウム/アルカリ土類金属Xゼオライトが、相当する純リチウムゼオライトよりも大きい熱安定性、良好な吸着能力および選択性を有することを断言している。

【0007】米国特許第5, 152, 813号は、ゼオライトSi/Al比<1.5、ならびに5~95%のリチウムおよび5~95%のカルシウム、ストロンチウムおよびこれらの混合物から選ばれる第二陽イオン（ただし、リチウム陽イオンおよび第二の交換可能な陽イオンの合計は少なくとも60%である）を含む交換可能な陽イオン分の少なくとも二成分陽イオン交換を有するXゼオライトを用いる、ガス混合物からの窒素の吸着を開示している。

【0008】リチウム交換天然モルデナイトは、H. MinatoおよびM. Watanabe、科学論文に出版、東京大学、(1978)、28, 218、ならびにS. FukuyamaおよびK. Kato、物理化学ジャーナル(1982)、86, 2498~2503における論文に、酸素圧力スイング吸着(PSA)のための良好な吸着剤であると報告されている。

【0009】米国特許第4, 925, 460号は、ガス混合物の分離方法を開示しており、そこでは成分は吸着の熱において異なり、例えば、陽イオンの65%以上がリチウム陽イオンと交換されたチャバザイト(Si/Al比2.1~2.8)を利用する空気からの窒素である。本特許は、新規な吸着剤の調製方法も開示している。

【0010】米国特許第5, 464, 467号は、他のガスからの窒素の吸着分離に有用なリチウムおよび三価の陽イオン交換X型ゼオライトの調製を開示している。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記ゼオライト、特にリ

チウム交換X型ゼオライトは、優れた窒素吸着特性を有しているが、与えられた製造条件で窒素吸着を増大させること、および/または、酸素吸着を減少させることにより、分離選択性を向上させることにおける需要が依然として存在する。極低温蒸留方法とより競争し得る吸着に基づく空気分離方法を作るために、広範囲にわたる試みが絶えずなされている。本発明は、空気分離に関し、窒素選択性吸着剤の分離要因を高める新規な吸着剤を提供することにより、この方向に前進している。

10 【0012】第一の広範な実施態様によれば、本発明は、全交換可能陽イオンの50%以上をLi、Ca、Ag、Cuおよびこれらの混合物から選んで含み、Li<sub>2</sub>O、Ag<sub>2</sub>O、CuO、Cu<sub>2</sub>O、CaO、MgO、SrO、ZnO、CdO、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO、MnO<sub>2</sub>、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、これらの金属酸化物の前駆体およびこれらの混合物から選ばれる金属酸化物である少なくとも1つの化合物をその細孔系内に有するモレキュラーシーブ物質を含む組成物を含んでなる。

20 【0013】本発明の別の実施態様において、二酸化炭素、一酸化炭素、酸化二窒素および窒素から選ばれる第一ガスを、前記第一ガスの1つ以上と、前記第一ガスよりも弱い吸着剤物質との特定の相互作用を有する別のガスとを含んでなるガス流から除去することによりガスを分離する方法が提供され、前記方法は、前記ガス流を本発明の吸着剤組成物を含む少なくとも1つの吸着帯を通過させ、それにより前記第一ガスの1つ以上の富化成分を製造することを含んでなる。

30 【0014】別の実施態様において、本発明は、ガス混合物を本発明の第一の広範な実施態様で定義される組成物の1つを含む少なくとも1つの吸着帯を通過させ、それにより酸素除去吸着成分および酸素富化非吸着ガス成分を生成することを含んでなる、ガス混合物を含む酸素から酸素を生成する方法を含んでなる。本実施態様の好ましい態様において、本方法は、ガス混合物を少なくとも1つの吸着帯を通過させる工程の他に、酸素除去吸着成分を少なくとも1つの吸着帯から脱着する工程を含む。もっとも好ましくは、本方法は、圧力スイング吸着、温度スイング吸着もしくはこれらの組合せから選ばれる循環吸着方法の工程として、ガス混合物を少なくとも1つの吸着帯を通過させ、酸素除去吸着成分を少なくとも1つの吸着帯から脱着すること繰り返すことを含んでなる。

40 【0015】

【発明の実施の形態】本発明の新規な吸着剤組成物は、その細孔系に金属酸化物もしくは金属酸化物前駆体を有し、交換可能陽イオンの50%以上が下記の陽イオンであるゼオライトもしくはメソ細孔構造物質などの選ばれたモレキュラーシーブ物質である。本明細書に使用され

る「ゼオライト」という語は、W. M. Meier、D. H. OlsonおよびCh. Baerlocherのゼオライト構造型の地図、Elsevier、London、Boston、1996に定義される普通の意味を有するが、特に天然および合成結晶性アルミノシリケートにおいては、「メソ細孔構造物質」という語は、本発明の目的のために、細孔の平均サイズが約1.5～約5ナノメートルの範囲である、規則構造細孔系を有する結晶性もしくは非晶質金属酸化物を意味する。本明細書に使用される「金属酸化物前駆体」という語は、活性化および焼などの活性化の際、酸素存在下の処理でさらに著しい変性を受けない安定した酸化物もしくは酸化化合物を製造する化合物を意味する。

【0016】本発明の操作に包含されるメカニズムが十分には理解されなくても、吸着剤中に格子電荷補償陽イオンの存在と組み合わせた金属酸化物もしくは金属酸化物前駆体の存在が、窒素および吸着剤物質と特定の吸着相互作用を示す他のガス混合物成分のより強く現される好ましい吸着力のための、吸着剤の能力を高めているように見える。換言すれば、金属酸化物もしくは前駆体は、流体混合物のより強く吸着される成分（単数または複数）のための吸着剤を含む陽イオンの選択性を高めるように見える。本発明の吸着剤組成物が、ガス混合物から酸素を乏しく吸着する吸着剤により窒素の吸着を高めることにおいて特に有効であることが、観察されている。かくて、金属酸化物もしくは金属酸化物前駆体含有吸着剤は、窒素を空気などのガス混合物中の酸素から真空（圧力）スイング吸着方法で分離するのに特に有効である。このことは、これらの酸素製造吸着方法を、かつて可能であったよりはるかに有効に操作することを可能とする。

【0017】窒素吸着特性が陽イオンの他に金属酸化物もしくは金属酸化物前駆体を取り込むことにより強化されるゼオライトには、下記の構造分類族に属する天然および合成ゼオライトが含まれる：BEA、CHA、EMT、ERI、FAU、FER、GIS、HEU、LTA、LTL、MAZ、MEI、MEL、MFI、MOR、MTW、OFF、ZSM-2、ZSM-18、ZSM-48およびこれらの混合物。これらの級の部員としての特定のゼオライトは、BEA：ベータ、チェルニチャイトなど；CHA：チャバザイト、リンデD、リンデR、ファイなど；EMT：ZSM-3、ZSM-20、六方晶フォージャサイトなど；ERI：エリオナイト、LZ-220など；FAU：フォージャサイト、X型ゼオライト、Y型ゼオライトなど；FER：ZSM-35、Fu-9など；GIS：合成ゼオライトP、TMA-ギスモンダインなど；HEU：クリノブチロライト、ヒューランダイト、LZ-219など；LTA：A型ゼオライト、アルファ、ZK-4など；LTL：リンデ型L、LZ-212、ペルリアライトなど；MAZ：ZS

M-4、オメガ、など；MEL：シリカライト-I1、TS-2など；MFI：ZSM-5、シリカライト-Iなど；MOR：ラージポートモルデナイト、LZ-211、ゼオロンなど；MTW：Nu-13、シーター3など；およびOFF：オフレタイト、リンデ型T、LZ-217などである。これらの構造に関するさらなる情報は、W. W. Meier、D. H. Olson、およびCh. Baerlocherのゼオライト構造型の地図、Elsevier、London、Boston、1996を参照。

【0018】本発明の吸着剤組成物を製造するのに使用される好ましいゼオライトの特定の例は、モルデナイト、エリオナイト、クリノブチロライトおよびチャバザイトなどの天然ゼオライト、ならびにX型ゼオライト、A型ゼオライト、Y型ゼオライト、モルデナイト、チャバザイトおよびZSM-5などの合成ゼオライトである。もっとも好ましいゼオライトは、約0.9～約1.25、より好ましくは約0.9～約1.1の範囲のSi/Al比を有するX型ゼオライトである。

【0019】上記ゼオライトを、自然な状態で、もしくはそれらが初めに調製された形で、すなわち、それらが自然に有するか、もしくは初めに調製されたときに有する交換可能な陽イオンを有して使用できるし、あるいは初めの陽イオンを他の陽イオンで置換して変性することもできる。普通は、ゼオライトは、初めにナトリウム、カルシウム、カリウムおよび／またはマグネシウム陽イオンを有する。陽イオン交換方法により、初めのゼオライトを、実質的にたった1つの陽イオンを有するように変性することもできるし、2つ以上の交換可能な陽イオンを有するように変性することもできる。適切なゼオライトは、交換可能な陽イオンの少なくとも50%、好ましくは70%、もっとも好ましくは90%がLi、Ca、Ag、Cuおよびこれらの混合物から選ばれるものである。

【0020】前述したように、モレキュラーシーブ中の有効陽イオンの50%以上が、前記陽イオンの1つに交換されなければならない。そのような変性およびそのような交換の技術は、当業者に周知である。与えられたモレキュラーシーブ中のLi、Ca、AgおよびCu陽イオンの全量は、モレキュラーシーブ格子組成により変化する。0～50%、好ましくは0.1～29.9%で存在する他の有用な陽イオンの例には、下記の群の1つ以上が含まれる：ナトリウムおよびカリウムならびにこれらの混合物から選ばれる一価の陽イオン；マグネシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、銅(II)およびこれらの混合物などの二価の陽イオン；アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、鉄(III)、クロム(III)、インジウム、イットリウム、シングルランタニド類、2つ以上のランタニド類の混合物およびこれらの混合物などの三価の陽イオン、ならびに前記一価、二価および三

価の陽イオンの混合物。最後に、0～15%、好ましくは0.1～15%の追加の交換可能な陽イオンが、存在してもよい。これらの陽イオンは、アンモニウム、ヒドロニウム、亜鉛、銅(I)およびこれらの混合物から選ばれる残留陽イオンである。

【0021】好ましいゼオライトはまた、2つ以上の異なる陽イオンの組合せを、交換可能な陽イオンとして有することができる。好ましい陽イオンの組合せの例には、混合リチウム/ナトリウム陽イオン交換ゼオライト、混合リチウム/カリウム陽イオン交換ゼオライトおよびリチウム/ナトリウム/カリウム陽イオン交換ゼオライトなどの、リチウムと他の一価の陽イオン交換ゼオライト；混合リチウム/カルシウム陽イオン交換ゼオライト、混合リチウム/マグネシウム陽イオン交換ゼオライト、混合リチウム/ストロンチウム陽イオン交換ゼオライトおよび混合リチウム/カルシウム/マグネシウム陽イオン交換ゼオライトなどの、リチウム/二価の陽イオン交換ゼオライト；混合リチウム/稀土類陽イオン交換ゼオライト、たとえば、混合リチウム/ランタン陽イオン交換ゼオライトなど、リチウム/三価の陽イオン交換ゼオライト；および混合カルシウム/ナトリウム陽イオン交換ゼオライト、混合カルシウム/リチウム陽イオン交換ゼオライトなどの、混合カルシウム/一価の陽イオン交換ゼオライトが含まれる。前記例において、最初に挙げられた陽イオンの組合せは、一般に優勢陽イオンとして存在する。

【0022】もっとも好ましい態様において、交換可能な陽イオンは、少なくとも70～約98.8%、好ましくは少なくとも90%のリチウム陽イオン、約0.1～約29.9%の前記一価および/または二価および/または三価の陽イオン、ならびに0.1～約15%の残留陽イオンを含んでなる。好ましくは、二価の陽イオンは、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、亜鉛、カドミウム陽イオンおよびこれらの混合物から選ばれ、三価の陽イオンは、アルミニウム、セリウム、ランタナム陽イオン、混合物中に存在するランタナム、セリウム、プラセオジウムおよびネオジウム陽イオンの全量が少なくとも全ランタニド陽イオンの50%を含んでなる2つ以上のランタニド陽イオンの混合物から選ばれる。

【0023】窒素吸着特性が、金属酸化物もしくは金属酸化物前駆体をそこに取り込むことにより強化されるメソ細孔構造物質には、構造型HMS、FSM-16、KIT、MCM-41、MCM-48、MSU、SBAなどのものが含まれる。好ましいメソ細孔構造物質は、MCM-41である。

【0024】ゼオライトに浸される金属酸化物は、一般に、ゼオライトおよびその意図される用途と矛盾しない金属酸化物ならいずれでもよい。両立し得る金属酸化物は、ゼオライトに安全に取り込まれ、ゼオライトを使用

する人に害がなく、ゼオライトを使用して作られた吸着剤生成物の所望の特性に逆効果を与えないものである。適切な金属酸化物の例には、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、もしくはこれらの混合物が含まれる。好ましくは、金属酸化物は、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ およびこれらの混合物の酸化物である。より好ましい金属酸化物の例は、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ およびこれらの混合物である。もっとも好ましい金属酸化物は、酸化リチウム( $\text{Li}_2\text{O}$ )である。

【0025】本発明に有用な金属酸化物前駆体には、ハロゲン化物、カルボン酸成分、ニトレート、アセチルアセトネート成分、カーボネート、ヒドロキシド、アルコキシド部分、およびカテコール、ジケトン、トリケトンもしくはこれらの混合物などの有機リガンドを有する他の化合物から選ばれる1つ以上の金属陽イオンおよび1つ以上の陰イオンを含んでなる化合物が含まれる。好ましい金属酸化物前駆体には、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{CuCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、リチウムアセテート、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{LiOH}$ および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が含まれる。

【0026】吸着剤がゼオライトのときは、金属酸化物もしくは金属酸化物前駆体は、一般に乾燥ゼオライト1gにつき酸化物として計算して、約0.005～約12mmolの範囲の濃度でゼオライト中に取り込まれる。好ましい実施態様においては、金属酸化物もしくは金属酸化物前駆体は、乾燥ゼオライト1gにつき酸化物として計算して、約0.4～約4mmolの範囲の濃度でゼオライト中に取り込まれ、より好ましい実施態様においては、金属酸化物もしくは金属酸化物前駆体は、乾燥ゼオライト1gにつき酸化物として計算して、約0.1～約3mmolの範囲の濃度でゼオライト中に取り込まれる。

【0027】モレキュラーシーブ物質がメソ細孔構造物質のときは、金属酸化物もしくは金属酸化物前駆体は、一般に乾燥メソ細孔構造物質1gにつき酸化物として計算して、約0.01～約25mmolの範囲の濃度でメソ細孔構造物質中に取り込まれる。好ましい実施態様においては、金属酸化物もしくは金属酸化物前駆体は、乾燥メソ細孔構造物質1gにつき酸化物として計算して、約0.1～約15mmolの範囲の濃度でメソ細孔構造物質中に取り込まれ、より好ましい実施態様においては、金属酸化物もしくは金属酸化物前駆体は、乾燥メソ細孔構造物質1gにつき酸化物として計算して、約1～約10mmolの範囲の濃度でメソ細孔構造物質中に取り込まれる。

【0028】本発明の組成物は、所望の濃度の金属酸化

9  
物もしくは金属酸化物前駆体を、前記多孔質吸着剤物質のいずれかの細孔に注入することにより調製される。これは、液体接触法、初期含浸、湿式含浸、乾燥ゲル含浸、化学蒸着などの当業者に既知の適切な方法により達成できる。

【0029】より好ましい方法の1つは液体接触法で、ここでは多孔質物質に注入される物質の溶液もしくはスラリーなどの注入剤が、適切な温度、濃度などの条件下で多孔質物質と接触する。この手順を実施するにあたり、多孔質物質に注入される化合物もしくは化合物混合物の溶液もしくは液体スラリーが作られ、溶液もしくはスラリーは、多孔質物質に所望の濃度の化合物の注入をもたらす条件下で多孔質物質と接触する。注入組成物の好ましい形は、多孔質物質に注入される酸化物および／または酸化物前駆体と、酸化物もしくは酸化物前駆体化合物の適切な液体キャリアーとの混合物である。もっとも好ましい混合物の形は、酸化物もしくは酸化物前駆体の液体溶液である。所望の酸化物もしくは酸化物前駆体化合物の溶媒を、その溶媒が意図される目的にもはや有用でなくなるほど多孔質物質を物理的もしくは化学的に変性しない限り、本発明の組成物の調製で使用できる。より好ましい溶媒は、普通の精製技術で多孔質物質から容易に除去できるものである。好ましい溶媒には、水、アルコール、および水とアルコールの混合物である。これらの溶媒は、その容易な入手可能性と低コスト、ならびに種々の酸化物もしくは酸化物前駆体化合物で容易に溶液を形成するその能力ゆえに好ましい。溶媒がアルコールを含むときは、アルコールは、好ましくはC<sub>1</sub>〜C<sub>4</sub>アルコールなどの低分子量アルコールである。好ましいアルコールは、メタノール、エタノール、プロパノールおよびブタノールである。もっとも好ましいアルコールは、エタノールである。使用できる他の溶媒には、エーテル、ケトンなどの有機液体で、特に1〜6の炭素原子を有するものである。

【0030】酸化物および／または酸化物前駆体と多孔質物質との間の接触は、周知の方法のいずれかにより実施できる。例えば、多孔質物質を所望の濃度の注入剤浴に浸すか、もしくはそれに通すことができるし、あるいは注入剤を多孔質物質の固定床に通すことができる。所望量の酸化物もしくは酸化物前駆体の多孔質物質の細孔系への注入を実施するために、酸化物および／または酸化物前駆体と多孔質物質との間の十分な接触が必要である。例えば、注入を、多孔質物質を注入剤浴に浸すことにより達成するときは、所望量の酸化物もしくは前駆体の多孔質物質への注入を実施するのに十分な期間、多孔質物質を浴に浸し、ついで多孔質物質を浴から取り出す。別の方法としては、注入を、多孔質物質の移動床を注入剤浴を通して流すか、もしくは注入剤を多孔質物質の固定床を通して流すことにより実施するときは、注入剤もしくは多孔質物質の流動を、所望量の酸化物および

／または酸化物前駆体の多孔質物質への注入を実施するのに十分な期間実施する。

【0031】注入剤と多孔質物質との間の接触は、多孔質物質の望ましくない変化が生じない温度で実施できる。好ましくは接触は、周囲温度〜約100℃以下の範囲の温度で実施される。注入剤が溶液のときは、溶液中の酸化物および／または酸化物前駆体の濃度は、所望の値をとれるが、好ましくは酸化物および／または前駆体が接触温度で溶液中にとどまるような範囲である。酸化物および／または前駆体の溶媒への溶解度は、もちろん、溶液中の特定の酸化物および／または薬剤、存在する特定の溶媒、および溶液の温度による。一般に、溶液中の酸化物および／または酸化物前駆体の濃度が高いほど、所望量の酸化物および／または前駆体を多孔質物質へ注入するのに必要な接触時間が短い。

【0032】所望量の酸化物および／または酸化物前駆体の多孔質物質への注入が達成されると、注入剤と多孔質物質との間の接触を停止させ、溶媒もしくはキャリアー液体が、多孔質物質から除去される。

【0033】溶媒もしくはキャリアー液体の多孔質物質からの除去は、例えば、溶媒もしくはキャリアー液体を多孔質物質からろ過もしくは水切りをし、多孔質物質を乾燥させるなど、適宜の方法で実施される。乾燥は、乾燥空気もしくは乾燥不活性ガスを多孔質物質を通して吹き込んで実施できる。乾燥は、多孔質物質の品質低下もしくは望ましくない変化が生じない温度で実施できるが、好ましくは周囲温度もしくは約100℃を超えない温度で実施される。

【0034】ときにより、吸着剤組成物は、溶媒を組成物から除去する際の吸着用途に有用である、すなわち、さらなる処理なしで使用できる。しかし、普通、吸着剤を活性化し、前駆体を酸化物もしくは他の活性形に変換するためには、吸着剤組成物をか焼することが望ましいか必要である。これは、吸着剤組成物を乾燥不活性雰囲気もしくは乾燥酸素含有雰囲気中で加熱することにより達成できる。酸化物前駆体が多孔質物質中に注入されるときは、一般に、前駆体を酸化物もしくは前駆体の所望の安定した酸素含有形に酸化するために、乾燥酸素含有雰囲気中で吸着剤をか焼することが好ましい。空気、酸素富化空気、実質的に純粋な酸素、あるいは酸素-窒素、酸素-アルゴンもしくは酸素-ヘリウム混合物などの酸素不活性ガス混合物を、か焼工程で使用できる。

【0035】か焼は、多孔質物質の品質低下もしくは他の望ましくない変化が生じない温度で実施できる。一般にか焼は、600℃以下のいずれの温度でも実施されるが、好ましくは約250〜約500℃の範囲の温度で実施される。

【0036】本発明に使用される吸着剤組成物は、種々の物理的形態を有するが、生成物の正確な物理的形態は、吸着方法の効率に影響し得る。本発明の吸着剤組成

10

20

30

40

50



物が工業的吸着装置に使用されるときは、吸着剤を凝集（例、ペレット化）することが好ましいかもしれない。モレキュラーシーブ技術に通暁した当業者は、モレキュラーシーブを凝集する従来技術を知っている。そのような技術は、普通モレキュラーシーブを、典型的にはクレーである結合剤と混合し、それにより押出もしくはビーズ形成により混合物から凝集体を形成し、ついで形成された凝集体を約 550～約 700℃の範囲の温度に加熱して「未処理」凝集体を圧潰に抵抗性がある形に転化することを包含する。ゼオライトを凝集するのに使用される結合剤には、クレー、シリカ、アルミナ、金属酸化物およびこれらの混合物が含まれ得る。さらに、ゼオライトを、シリカーアルミナートリア、シリカーアルミナージルコニアなどの三成分組成物および結合剤として存在するクレーの他に、シリカーアルミナ、シリカーマグネシア、シリカージルコニア、シリカートリア、シリカーベリリアおよびシリカーチタニアなどの物質を用いて凝集することも可能である。吸着剤と結合剤物質の相対割合は、幅広く変化し得る。吸着剤が使用前に凝集体に形成されるときは、そのような凝集体は、望ましくは直径約 0.5～約 5 mm である。凝集は、酸化物および／または酸化物前駆体の吸着剤への注入前後に実施し得る。

【0037】本吸着剤組成物は、下記方法を使用する流体分離のための多くの吸着方法に使用できる。典型的には、そのような方法は、二酸化炭素、一酸化炭素、酸化二窒素、および窒素を、前記のものより弱く現される比吸着相互作用を示す他のガスから分離および／または除去するためのガスで実施される。もちろん、好ましい吸着方法は、酸素もしくは酸素富化ガスを製造するための空気からの窒素分離である。吸着方法は、一般に既知で、広範囲に変化し得る。好ましい方法が、下記される。

【0038】本発明の吸着方法は、同時位相で操作される単一の吸着ユニットもしくは一組の吸着ユニット、あるいは非同時位相で操作される複数の吸着ユニットもしくは数組の吸着ユニットのいずれか、所望のものを含んでなる系で実施することができる。すべてのユニットが同時位相で操作される単一の吸着ユニットもしくは一組のユニットを含んでなる系が使用されるときは、吸着工程は、吸着剤床（単数または複数）を再生させるために定期的に停止しなければならないし、これに対し、複数の吸着ユニットが並列して使用され、非同時位相で操作されるときは、1つ以上のユニットが、強く吸着されたガス成分を吸着する吸着に従事でき、1つ以上の他のユニットが、吸着されたガス成分を脱着させる再生を受ける。本発明の吸着系の操作は、好ましくは循環式である。好ましい吸着方法において、サイクルは、所望の生成ガスの製造が実質的に連続的であるような方法で繰返し実施される。本発明の好ましい実施態様において、本方法は、並列して配置させ、180℃の相で操作され

る一組の吸着剤を含んでなる二床系で実施されるが、系の各吸着剤には、本発明の吸着組成物が詰め込まれている。

【0039】本発明の吸着方法が実施される系は、本発明の吸着剤のたった1つの層を含んでなることもあり得るし、あるいは単一の器もしくは連続して配置させた2つ以上の器に含まれる一連の層を含んでなることもあり得る。例えば、系は、水蒸気および／または二酸化炭素に対し選択性である吸着剤の第一層もしくは床、および本発明の吸着剤組成物を含んでなる第二層もしくは床を含んでなることも可能である。さらに、吸着される成分に対し選択性である異なる吸着剤の交互の層の組合せ、もしくは吸着される成分に対し選択性である異なる吸着剤の混合物も使用可能である。本発明の吸着剤物質の構成および配置は、本発明に対し重要ではない。本記載に使用されるように、吸着帯には、従来の配置の単層および多層が含まれ、いかなる型のブロックおよび／またはホイール、もしくは回転配置における積層品およびモリスも含まれる。

【0040】本発明の吸着方法は、好ましくは圧力スイング吸着（PSA）、温度スイング吸着（TSA）、もしくはこれらの組合せなどの循環吸着方法である。本発明に使用される吸着剤の再生は、本方法の吸着工程に関連する、再生工程中圧力および／または温度変化を有して、もしくは有さず、床をバージすることにより実施できる。

【0041】吸着工程が実施される温度は、広範囲に、例えば、約-190℃の最低温度から約100℃の最高温度まで、変化し得る。しかし、一般に吸着温度は、好ましくは約0～約60℃の範囲、もっとも好ましくは約5～約40℃の範囲である。

【0042】吸着工程が実施される圧力は、広範囲に変化し得る。圧力スイング吸着サイクルに関しては、吸着工程は、一般に約0.8～約50 bara（絶対バール）の範囲の圧力で実施され、好ましくは約1～20バールの範囲の圧力で実施され、温度スイング吸着サイクルに関しては、吸着工程は、普通大気圧もしくはそれ以上で実施される。

【0043】吸着工程がPSAのときは、再生工程は、一般に吸着工程が実施される付近の温度および吸着圧力よりも低い絶対圧力で実施される。PSAサイクルの再生工程中の圧力は、再生中、普通約0.1～約5 baraの範囲、好ましくは約0.2～約2 baraの範囲である。再生段階は、吸着剤を含む器が所望の低圧力に達するまでベントされる減圧工程、および器中の圧力が真空ポンプなどの真空誘発装置により部分真空まで減らされる排気工程を含む多工程手順であり得る。

【0044】吸着方法がTSAであるときは、床の再生は、吸着温度よりも高い温度で実施され、普通約50～約300℃の範囲の温度で実施され、好ましくは約10

0～約250℃の範囲の温度で実施される。PSAとTSAとの組合せが使用されるときは、床の再生工程の温度および圧力は、吸着工程中よりもそれぞれ、より高く、より低い。

【0045】ときにより、減圧工程（PSAサイクル）もしくは吸着剤加熱工程（TSAサイクル）に加えて、吸着器を出る非吸着生成ガス流などの弱く吸着されたガスで床をパージすることが望ましい。この場合、器を、非吸着ガスでパージ（好ましくは向流に）することが可能である。パージ工程は、普通減圧工程の終わりごろ、もしくはそれに続いて開始される。パージガスは、例えば、吸着系が単一の吸着器を含んでなるときは、吸着器に非吸着生成物貯蔵設備から導入される；あるいは、例えば、吸着系が並列に配置され、非同時位相で操作される多重吸着器を含んでなるときは、吸着サイクルの吸着段階にある別の吸着器から導入される。

【0046】本発明で使用されるサイクルは、前記基本工程以外の工程を含み得る。例えば、PSA方法が実施されるときは、サイクルには1つ以上の床均質化工程、非吸着生成物裏込め工程、および向流非吸着生成物パージ工程が含まれ得る。種々の工程の逐次の順序および時間は重要ではなく、これらは所望により変わり得る。

【0047】系が有効に連続して操作するために完全に自動化できるよう、系内におけるガスの流れを監視し、自動的に調整するために、従来の設備を利用することは本発明の範囲内にいることが、理解されよう。

【0048】本発明を、さらに下記実施例により説明するが、他に記載がない限り、部、パーセントおよび比率は、容量に基づく。

#### 【0049】

##### 【実施例】実施例1（比較例）

本実施例は、リチウム交換X型ゼオライト（LiX）の調製を説明する。

【0050】Aldrich Chemical Co. から購入したゼオライトNaXを、出発NaXを1N LiCl水溶液を用いて、80℃で5時間かけて4回の陽イオン交換によりリチウム形に変換した。ゼオライトを、最終交換の後、100℃で一晩中乾燥させた。試料を、ARL-3510 連続式ICP分光計を用いて、誘導結合プラズマ原子発光分光分析（ICP-AES）により分析した。リチウム陽イオン交換レベルは、ベースのナトリウム陽イオンの99%以上だった。

【0051】乾燥粉末試料をペレット化し、ペレット化試料上の窒素（N<sub>2</sub>）および酸素（O<sub>2</sub>）についての吸着等温線を、ステンレス鋼の真空／圧力系に密閉したCahn 2000 Series 微量天秤を用いて、重量測定的に測定した。1～6800mbarの範囲の圧

力測定は、MKS Baratron圧力センサーを用いて行った。約100mgの試料を注意して排気し、温度を1分につき2℃の割合で400℃まで上げ、最終温度を3時間保持した。真空中で試料を冷却する際、窒素および酸素についての吸着等温線を、窒素は20～6800mbar、酸素は20～2000mbarの圧力範囲で、25℃で測定し、データを単一もしくは多重部位Langmuir等温線モデルに適合させた。窒素データへ適合させたものを、1000mbarでの試料の窒素容量を計算するために使用した。1000mbarかつ25℃での酸素に対する窒素についての試料の選択性を、Langmuir混合物差しを用いて、窒素および酸素についての純ガス等温線から誘導した（例えば、A. L. Myers: AlChE: 29 (4)、(1983)、691～693ページ参照）。選択性についての普通の定義を使用した。そこでは選択性（S）は、下の式で現される：

$$S = (x_{N_2} / y_{N_2}) / (x_{O_2} / y_{O_2})$$

式中、 $x_{N_2}$ および $x_{O_2}$ は、それぞれ吸着相における窒素および酸素の分子画分であり、 $y_{N_2}$ および $y_{O_2}$ は、それぞれガス相における窒素および酸素の分子画分である。

【0052】この試料についての吸着結果を、表1に示す。

##### 実施例2

実施例1のLiX試料を、50mlの0.172MリチウムヒドロキシドLiOH（Aldrich Chemical Co.）水溶液を10.0gのLiX（乾量基準）に含浸させることにより変性した。スラリーを、100℃で一晩中乾燥させた。LiOH変性LiX試料についての吸着結果を、表1に示す。

##### 実施例3

実施例1のLiX試料を、40mlの0.75MリチウムペルオキシドLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（Aldrich Chemical Co.）水溶液を10.0gのLiX（乾量基準）に含浸させることにより変性した。スラリーを、100℃で一晩中乾燥させた。Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>変性LiX試料についての吸着結果を、表1に示す。

##### 実施例4

別のLiX試料を、71mlの0.91MリチウムクロリドLiCl（Aldrich Chemical Co.）水溶液を10.0gのLiX（乾量基準）に含浸させることにより変性した。スラリーを、100℃で一晩中乾燥させた。LiCl変性LiX試料についての吸着結果を、表1に示す。

【0053】

【表1】

表 1

LiX および変性 LiX 試料の吸着データ

試料名	N <sub>2</sub> 取り込み	O <sub>2</sub> 取り込み	選択性N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>
	1000 m b a r	1000 m b a r	1000 m b a r
	mm o l / g	mm o l / g	
実施例 1    LiX	1.162	0.200	5.8
実施例 2    LiX-LiOH	0.993	0.164	6.1
実施例 3    LiX-Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.312	0.043	7.3
実施例 4    LiX-LiCl	0.068	<0.005	>13.6

【0054】上記実施例は、LiX の窒素／酸素分離因子が、出発 LiX ゼオライトへのリチウムヒドロキシド、リチウムペルオキシドおよびリチウムクロリドの注入により著しくかつ予想外に向上したことを示す。

【0055】本発明を、特定の実施例を特に参照して説明したが、これらの実施例は単に本発明の好例にすぎず、変形が考えられる。本発明の範囲は、特許請求の範囲によってのみ限定される。

フロントページの続き

- (72) 発明者 バオーリアン・ス  
ベルギー王国ナミュール、ベール 5002 サ  
ンセルヴェ、リュウ・ドウ・ラ・ペビニ  
エール 136
- (72) 発明者 マルティーン・ビューロー  
アメリカ合衆国ニュージャージー州 07920,  
バスキング・リッジ, ジェームズタウン・  
ロード 54
- (72) 発明者 ジャン・リュック・ブラン  
フランス共和国 59220 ドゥナン, プール  
ヴァール・ケネディ 11
- (72) 発明者 アデオラ・エフ・オジョ  
アメリカ合衆国ニュージャージー州 07076,  
スコッチ・ブレインズ, ティスバリー・コ  
ート 28

- (72) 発明者 スドハカル・ジャレ  
アメリカ合衆国ニュージャージー州 07076,  
スコッチ・ブレインズ, スプリュース・ミ  
ル・レイン 239
- (72) 発明者 ドンミン・シェン  
アメリカ合衆国ニュージャージー州 07922,  
パークレー・ハイツ, スナイダー・アベニ  
ュー 38
- (72) 発明者 キン・ミン・ワン  
アメリカ合衆国ニュージャージー州 07060,  
ノース・ブレインフィールド, ノース・ド  
ライブ 375, アパートメント シー 2
- (72) 発明者 フランク・アール・フィッチ  
アメリカ合衆国ニュージャージー州 07921,  
ベッドミンスター, エッジウッド・ロード  
58